アルミニウム合金に対する合金元素としての炭素の挙動について

津 村 善 重*

Effect of carbon as an alloying element on aluminium alloy

(UDC 669.715 : 669.784.014)

TSUMURA Yoshishige*

Carbon was added to aluminium, using metal carbides; such as manganese carbide or high carbon ferro-manganese. Microstructures, macrostructures and mechanical properties were examined. The results obtained are summarized as follows:

- (1) Carbon is easily alloyed by this process even in air.
- (2) In the Al-C-Mn system, carbon is non-existent as either simple aluminium carbide or manganese carbide, however it possibly exists as complex carbide.
- (3) Al_3Ti phase in the Al-Ti system and in the Al-Ti-Mn system disappears by the addition of carbon and a new phase is assumed, which appears to be that of Ti-C compound.
- (4) The Be phase in the Al-Be system and in the Al-Be-Mn system disappears with the addition of carbon and a new phase is assumed which is believed to be complex carbide.
- (5) In the Al-B system and in the Al-B-Mn system, a new phase also appears by the addition of carbon.
- (6) The grain size of laural becomes coarser by independent additions of carbon or boron. When carbon and titanium are added simultaneously, the carbon has a tendency of making the grain size coarser, which had become fine by the addition of titanium. When the titanium and Boron are added simultaneously and the quantity of boron is greater than the titanium, its grain size becomes coarser.
- (7) The mechanical properties of chill cast laural do not change by independent addition of carbon or by simultaneous addition of titanium and carbon.

(Received Apr. 22, 1964)

1. 緒 言

鋼中における合金元素としての炭素の挙動についてはよく研究されておりたとえば炭化物の形成傾向について **Table 1** のごとく発表されている¹⁾。

しかるに Al-C 系では純アルミニウムに対する炭素の溶解度などについて若干の報告²⁾³⁾ が認められているだけで、炭素が合金元素としてどのような挙動をとるか、またマクロ組織および機械的性質についていかなる影響を与えるかについて明かにされていないので以上の点を明かにするため本実験を行なった。

著者はアルミニウムと容易に合金する金属たとえばマンガン、鉄などの炭化物をアルミニウムに合金させた場合、これらの金属がアルミニウムに合金すると同時に炭素も合金される事実を見出した。この方法による場合に

は従来の研究のごとく真空中またはアルゴン気流中でなく大気中で容易にアルミニウムおよびその合金と炭素とが合金することが判明した⁴⁾。次にこの方法で溶製した Al-C 母合金を Al-Ti 系、Al-Be 系、Al-B 系などに添加して新しい炭化物を形成するかどうか顕微鏡組織を調べまた Al-Cu-Si 合金に添加してマクロ組織および機械的性質を測定した結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 配合原料

本実験に使用した配合原料の化学成分を **Table 2** に示す。

2.2 顕微鏡試料の溶製

最初 **Table 2** の 99.8% アルミニウムにマンガナーバイドまたは高炭素フェロマンガンを 10% 添加して Al-C

* 千代田軽合金㈱代表取締役

Chiyoda Light Alloy Co., Ltd. Dr. Eng.

母合金を溶製し、次にこの Al-C 母合金を新しく生成されると仮定した炭化物の当量となるよう Al-Ti系、Al-Be系、Al-B系に添加した。溶解は 7 kw エレマ電気炉で黒鉛るつぽを用いて偏析を防ぐため 950℃ で鑄造した。このさい Al-C 母合金の場合にはるつぽ底に釜底様のものを生じた。

試料の配合表は **Table 3** に示すごとくで Al-Ti 系では TiC (Ti : C=1 : 0.251) なる炭化物を仮定して Ti、および C の比がこの当量になるように配合した。

Al-Be 系では Be₂C (Be : C= 1 : 0.667) なる炭化物を仮定して Be および炭素の比がこの当量になるように配合した。

Al-B 系では B₆C (B : C= 1 : 0.194) なる炭化物を仮定し B および C の比がこの当量になるよう添加した。

試料は急冷組織としては直径10mm²の金型に、徐冷組

織としてはイソライトレンガに掘った φ12mm² の溝に鑄造した。腐食溶液および条件は 10% NaOH 溶液で 70° C 5 sec で行なつた。

2.3 マクロ組織用試料の溶製

アルミニウム合金のマクロ組織の微細化に Ti が有効であることはよく知られており⁵⁾⁶⁾C. H. Manhovey⁷⁾などによると Ti 炭化物結晶核は高い安定性と溶融点を持ち、しかもアルミニウムの構造に類似の面心立方体で 6 ~ 7 % の大きさの差しかなく、また化合物および溶湯の密度が類似しているので偏析しにくいなどの特性を有し結晶核としてはなほだ有効である。また Ti と B を同時に添加すると Ti-Boride を生じて Ti 炭化物と同様結晶粒の微細化に有効であり特に高い鑄込温度でも微細化の効果が大きいことが知られている⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。

以上の従来の研究からマクロ組織用試料の配合成分としては **Table 4** に示す Al-Cu-Si 合金に C, Ti, B を単独にあるいはこれらを複合して添加した試料について研究を行なつた。溶解は 1 成分 200 g を黒鉛るつぽで行ない金型ならびに黒鉛るつぽに鑄造してマクロ組織を調査し

Table 1 Tendency of carbide formation in steel.

Ti > Nb > V > Ta > W > Mo > Cr
> Mn (Fe) > Co > Ni > Al > Si

Table 2 Chemical composition of materials used.

Materials used	Chemical composition (%)									
	Fe	Si	Mg	Mn	B	Be	Ti	C	P	S
Manganese carbide	0.09			91.10				7.50		
High carbon ferro-mangnese	(16.01)	0.40		76.50				6.80	0.28	0.01
99.8% Aluminium	0.07	0.12								
Al-Ti 5 %alloy	0.20	0.60					5.20			
Al-B 2 %alloy	0.70	0.50			2.00					
Al-Be 5 % alloy	0.32		3.03			5.13				
Al-Mn10%alloy	0.21	0.24		9.76						
Al-Fe 5 %alloy	4.94	0.24								

Table 3 Added composition for microscopic specimen.

No.	System	Added composition (%)						
		Fe	Mn	C	Ti	Be	B	Al
9	Al-C-Mn		9.11	0.75				R
	Al-C-Mn-Fe	1.67	7.65	0.68				"
	Al-Ti				1.78			"
10	Al-Ti-Mn		5.02		1.78			"
11	Al-Ti-C-Mn		5.02	0.45	1.78			"
12	Al-Be							"
13	Al-Be-Mn		6.40			0.86		"
14	Al-Be-C-Mn		6.40	0.57		0.86		"
16	Al-B					0.86	1.27	"
17	Al-B-Mn		2.79				1.27	"
18	Al-B-C-Mn		2.79	0.25			1.27	"

TiC Ti : C= 1 : 0.251 Be₂C Be : C= 1 : 0.667 B₆C B : C= 1 : 0.194

Table 4 Added composition for macroscopic specimen.

Specimen No.	Added composition (%)						Specimen No.	Added composition (%)					
	Cu	Si	C	Ti	B	Al		Cu	Si	C	Ti	B	Al
1	4.0	4.5	—	—	—	Res	2	4.0	4.5	—	0.01	—	Res
7	"	"	0.01	—	—	"	3	"	"	—	0.03	—	"
8	"	"	0.03	—	—	"	4	"	"	—	0.05	—	"
9	"	"	0.05	—	—	"	5	"	"	—	0.10	—	"
24	"	"	0.01	0.01	—	"	6	"	"	—	0.15	—	"
25	"	"	0.03	0.01	—	"	10	"	"	—	—	0.01	"
26	"	"	0.05	0.01	—	"	11	"	"	—	—	0.03	"
28	"	"	0.01	0.03	—	"	12	"	"	—	—	0.05	"
29	"	"	0.03	0.03	—	"	13	"	"	—	0.01	0.01	"
30	"	"	0.05	0.03	—	"	14	"	"	—	0.01	0.03	"
19	"	"	0.01	0.05	—	"	15	"	"	—	0.03	0.01	"
20	"	"	0.01	—	0.03	"	16	"	"	—	0.03	0.03	"

Table 5 Relation between adding composition and mechanical properties.

No.	Added composition (%)							Mechanical Properties	
	Cu	Si	Mn	Ti	C	B	Al	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation (%)
1	4.0	4.5	0.61	—	—	—	R	21.5	3.8
2	"	"	"	—	0.01	—	"	21.3	3.5
3	"	"	"	—	0.03	—	"	21.2	3.5
4	"	"	"	—	0.05	—	"	21.3	3.3
5	"	"	"	0.03	—	—	"	21.5	3.3
6	"	"	"	0.03	0.01	—	"	21.1	3.5
7	"	"	"	0.03	0.03	—	"	21.9	3.5
8	"	"	"	0.03	0.05	—	"	21.9	3.8
9	"	"	"	0.01	—	0.01	"	21.4	3.8
10	"	"	"	0.01	—	0.03	"	21.1	4.0
11	"	"	"	0.03	—	0.01	"	21.6	3.8
12	"	"	"	0.10	—	—	"	20.7	3.8

た。

2.4 引張試験片

炭素が Al-Cu-Si 系合金の機械的性質におよぼす影響を調べるため **Table 5** に示すごとく C 単独、Ti 単独、Ti と C および Ti と B 併用の 12 種類の試験片を溶製して試験を行なった。溶解は 1 成分 1 kg を黒鉛るつぽで電気炉で溶解しヘキサクロールエタンで処理後 JIS 4 号試験片に各 2 本宛作成した。このさい Al-C 母合金より Mn が最高 0.61% 添加されるので Mn の影響を同一とするためすべての試料が Mn0.61% になるよう Al-Mn10% 母合金で Mn を配合した。

3. 実験結果

3.1 顕微鏡組織

3.1.1 Al-C-Mn 系

Photo. 1 は純アルミニウムおよび Al-Mn 10% 母合金とで溶製した Al-Mn9.1% 合金の組織を示すものである。最初 Al_6Mn が晶出し 710°C で包晶反応をおこして Al_6Mn に変化するが未反応の γ 相も中央に認められる。**Photo. 2** は純アルミニウムにマンガカーバイドを 10% 添加した Al-Mn 9.1%-C 0.75% 合金の組織で **Photo. 1** の Al_6Mn の形態が若干変化する他腐食的性質の異なる灰色の細い針状晶が認められる。**Photo. 3** はこの針状晶を拡大して示したものである。Al 炭化物、Mn 炭化物共に大気中で容易に風化するけれどもこの新相の化合物は NaOH 10% 腐食液にも侵され難い点から複炭化物を形成したのではないかと推定される。**Photo. 4** は高炭素フェロマンガンを純アルミニウムに 10% 合金させた組織で Al-Mn-C 系同様針状の複炭化物と推定される新相が認められる。

Photo. 1 Al-Mn 9.1% (×110)

Photo. 2 Al-Mn 9.1%-C 0.75% (×110)

Photo. 3 Al-Mn 9.1%-C 0.75% (×400)

Photo. 4 Al-Mn 7.65%-Fe 1.6%-C 0.68% (×400)

3.1.2 Al-Ti-C 系

Photo. 5 は Al-Ti 1.78% の組織を示すもので針状の Al_3Ti が認められる。**Photo. 6** は Al-Ti 1.78%-Mn 5.02% の組織を示すもので Mn が Al-Ti 系に添加されても Al_3Ti の針状晶は明かに存在する。**Photo. 7** は Ti 1.78% か TiC の当量になるような Al-C-Mn 合金で C を添加した Al-Ti 1.78%-Mn 5.02%-C 0.45% の組織を示すもので Al-Ti 系、Al-Ti-Mn 系に認められた針状の Al_3Ti が消失して TiC ではないかと考えられる黒色正方形の新相が認められる。したがってアルミニウム合金中にて Ti は Al に対するより C に対し化学的親和力の強いものと考えられる。

3.1.3 Al-Be-C 系

Photo. 8 は Al-Be 0.86% の組織を示すもので針状の Be 相が認められる。**Photo. 9** は Mn を Al-Mn 10% 合金で添加した Al-Be 0.86%-Mn 6.4% の組織を示すもので Al-Be 系同様針状の Be がなお存在している。**Photo. 10** は Be_2C の当量になるように炭素を Al-C-Mn 母合金で添加した Al-Be 0.86%-Mn 6.4%-C 0.57% の組織を示すものである。Al-Be 系、Al-Be-Mn 系に見られた針状の Be 相および Al_6Mn 相が同時に消失して新相が認められる。この新相についてはさらに研究を要するが Be および Mn の複炭化物ではないかと考えられる。

3.1.4 Al-B-C 系

Photo. 11 は Al-B 1.27% の組織を示すもので AlB_2 相が認められる。**Photo. 12** は Mn を Al-Mn 10% 母合金

Photo. 5 Al-Ti 1.78% (×110)

Photo. 6 Al-Ti 1.78%-Mn 5.02% (×110)

Photo. 7 Al-Ti 1.78%-Mn 5.02%-C 0.45% (×400)

で添加したAl-B 1.27%-Mn 2.79%の組織を示すものでAl-B系に認められた AlB_2 が消失しMn-Borideではないかと推定される黒色網状組織が出現するが**Photo.13**にはこれを拡大して示した。**Photo.14**は B_6C の当量になるように炭素をAl-C-Mn合金で添加したAl-B 1.27%-Mn 2.79% C 0.25%合金の組織を示すもので、Al-B-Mn系に認められたMn-Borideではないかと推定された黒色網状組織は消失して明るく形態も異なる新相が認められた。この新相はさらに研究を要するがB炭化物ではないかと推定され**Photo. 15**に示されるごとくハードスポットのように各所に大きく認められたものもある。

3.2 マクロ組織

3.2.1 炭素単独添加の影響

Photo. 8 Al-Be 0.86% (×400)

Photo. 16 はラウタールにCを単独に0.01~0.05%添加したマクロ組織を示すもので炭素量が増加するにしたがいマクロ組織は粗大化するのが認められる。

3.2.2 B単独添加の影響

Photo. 17 はAl-Cu-Si合金にBを単独に0.01~0.05%添加したマクロ組織を示すものでB量が増加するにしたがいマクロ組織が粗大化するのが認められる。

3.2.3 Ti単独添加の影響

Photo. 18 上部はAl-Cu-Si合金を単独に0.01~0.05%添加したマクロ組織を示すもので従来の文献のごとく微細化の効果は顕著である。

3.2.4 Ti, C同時添加の影響

Photo. 18 下部はAl-Cu-Si合金にTi, Cを同時に添

Photo. 9 Al-Be 0.86%-Mn 6.4% (×400)

Photo. 10 Al-Be 0.86%-Mn 6.4%-C 0.57% (×400)

Photo. 11 Al-B 1.27% (×110)

Photo. 12 Al-B 1.27%-Mn 2.79% (×110)

加したマクロ組織を示すもので上部の Ti 単独添加のマクロ組織に比し若干粗粒化の傾向が認められている。すなわち Ti で微細化した組織が炭素を加えて TiC を形成させることにより Ti の微細化能力を減少させることが判明した。

3.2.5 Ti, B 同時添加の影響

Photo. 19 左側は Al-Cu-Si 合金に Ti, B を同時に添加したマクロ組織を示すもので Ti/B 比の大なるものは非常に微細化しているがこの比の少なるものは B 単独添加の場合と同様逆に粗大化している。この事実は Ti-Boride が存在していても粗大化するのであるから従来の結晶粒微細化機構説に非常に参考になるものと考えられる。

3.2.6 B および C を同時添加の影響

Photo. 19 右端は Al-Cu-Si 合金に B, C を同時に添

加したマクロ組織を示すもので結晶粒はいちじるしく粗大化しているのが認められる。

3.3 引張試験結果

Table 5 は Mn0.61% を含む Al-Cu-Si 合金に C, Ti, B を単独または同時に添加した金型鑄造試料の引張試験結果を示すものである。試験値に若干の差は認められるがほとんど誤差の範囲内にありマクロ組織にいちじるしい差が認められても金型試験片の機械的性質には大きな影響が認められない。

3.4 化学分析結果

Table 6 は本実験に使用した Al-C 母合金および比較試料の C の化学分析の結果である。化学分析結果はいずれも配合値に比し著しく低くまた大部分が炭化物であることが判る。顕微鏡試験の結果では溶剤処理を行なうと

Photo. 13 Al-B 1.27%-Mn 2.79% ($\times 400$)

Photo. 14 Al-B 1.27%-Mn 2.79%-C 0.25% ($\times 110$)

Photo. 15 Al-B 1.27%-Mn 2.79%-C 0.25% ($\times 400$)

Photo. 16 Macro structures ($\times \frac{1}{2}$)
(Influence of carbon)

特有の針状晶が減少する傾向が強いので特に溶剤処理の影響も調べたが化学分析的にははつきりしなかった。これは前述のごとく 950°C で casting しても非常に偏析を起しやすいのでこの偏析の影響も化学分析値に大きく影響したと思われる。

4. 総 括

以上の実験結果を総括すると次のごとくである。

- (1) 従来アルミニウムに炭素は合金し難いものとされていたがアルミニウムと容易に合金する金属の炭化物を利用する場合には大気中でも容易に炭素を合金させることができる。
- (2) 以上のアルミニウム合金中における炭素は Table. 1 の鋼中の炭化物形成傾向と同様な傾向があるようで、単なる Al 炭化物として存在するものではない。
- (3) Al-Ti 系に C を添加すると Al_3Ti の針状晶が消失して TiC と推定される新相を生じる。
- (4) Al-Be 系、に炭素を添加すると Be の針状晶が消失新相が認められる。

Photo. 17 Macro structures ($\times \frac{1}{2}$)
(Influence of boron)

Photo. 18 Macro structures $\times \frac{1}{2}$
(Influence of titanium and carbon)

Table 6 Chemical analysis of carbon in specimen.

No.	System	Carbon analyzed (%)			Added	Remarks
		C. Carbon	G. Carbon	T. Carbon		
6	Al-C-Mn-Fe		0.052	0.252	0.68	Non treated
7	"		0.075	0.315	0.68	Treated by flux
8	Al-Mn-Fe		0.007	0.030	0	
19	Al-C-Mn	0.097	0.027	0.13	0.75	Treated by hexachlorethan
20	"	0.086	0.029	0.11	0.75	Treated by flux
21	Al-C-Mn		0.020	0.25	0.75	Non treated
22	"			0.27	0.75	Treated by hexachlorethan
23	"			0.25	0.75	Treated by flux
24	Al-Mn 9.1%			0.089	0	

Photo. 19 Macro structures $\times \frac{1}{2}$
(Influence of titanium, Boron and carbon)

- (5) Al-B 系, Al-B-Mn 系にCを添加するとこの2系に存在する相が消失して新相が認められる。
- (6) Al-Cu-Si 系合金にCおよびBを単独に添加すると結晶粒は粗大化する。Ti およびCを同時に添加するとTi で微細化した組織が炭素により粗大化する傾向がある。Ti およびBを同時に添加した場合 Ti/B 比が小さいと逆に粗大化する。以上の点は結晶粒微細化機構説に重要な意義があるものと思われる。
- (7) Al-Cu-Si 系合金にC単独, Ti およびC同時に添加

しても機械的性質に著しい影響を与えない。

最後にCの分析は金属材料研究所の特別の厚意によるものでありまたマンガンカーバイドは鋼鉄興社技術部より提供を受けたことを深く感謝する。また実験に当たっている御指導を賜った東北大学教授大日方博士に深く感謝する次第である。

参考文献

- 1) E. C. Bain: Function of the Alloying Element in Steel. A. S. M. (1939)
- 2) 大日方, 小松: 軽金属 No. 66 (1964) 6
- 3) E. Bauer, R. Brunner: Z. Elektrochem., 40 (1934), 156
- 4) 昭和38年特許願第56264号
- 5) G. Swinyard: Met. Ind. 80 (1952)
- 6) 寺井: 日金誌 319 (1955) 250
- 7) C. H. Mankoney, A. L. Tarr & P. E. Legrand: Trans. Awer. Inst. Min. Met. Eng., 1945, 161. 328
- 8) Cibula: J. Inst. Metals. 80 (1951) 1
- 9) 池野, 島: 日金誌 2 (1954) 126
- 10) 寺井: 日金誌 19 (1955) 832